

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-039365

(43)Date of publication of application : 10.02.1992

(51)Int.Cl. C09D 11/00  
B41M 5/00  
C09D 11/02  
C09D 11/02  
C09D 11/02

(21)Application number : 02-146902

(71)Applicant : MITSUBISHI KASEI CORP

(22)Date of filing : 05.06.1990

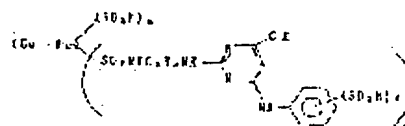
(72)Inventor : TAKIMOTO HIROSHI  
SANO HIDEO

## (54) INK-JET RECORDING AND RECORDING SOLUTION

## (57)Abstract:

PURPOSE: To form record images having excellent coloring properties, light resistance and ozone resistance, by recording on a material to be recorded having an ink receiving layer on a substrate by using a recording solution containing an aqueous medium and specific water-soluble dye by ink jetting recording method.

CONSTITUTION: Recording is carried out on a material to be recorded having an ink receiving layer comprising silicon-containing pigment and a binder resin on a substrate by using a recording solution containing an aqueous medium and water-soluble dye shown by the formula (CuPc is copper phthalocyanine residue; l is 1 or 2; m and n are 1-3 and m+n is 3 or 4; M is alkali metal, ammonium or amine salt) by ink-jet recording method.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

## ⑫ 公開特許公報(A)

平4-39365

⑤ Int. Cl.<sup>5</sup>

C 09 D 11/00  
B 41 M 5/00  
C 09 D 11/02

識別記号

P S Z

E  
P T F A  
P T G B  
P T H C

庁内整理番号

6917-4 J  
8305-2 H  
6917-4 J  
6917-4 J  
6917-4 J

④ 公開 平成4年(1992)2月10日

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全4頁)

⑥ 発明の名称 インクジェット記録方法及び記録液

② 特 願 平2-146902

② 出 願 平2(1990)6月5日

⑦ 発 明 者 滝 本 浩 神奈川県横浜市緑区鴨志田町1000番地 三菱化成株式会社  
総合研究所内

⑦ 発 明 者 佐 野 秀 雄 神奈川県横浜市緑区鴨志田町1000番地 三菱化成株式会社  
総合研究所内

⑦ 出 願 人 三菱化成株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号

⑦ 代 理 人 弁理士 長谷川 一 外1名

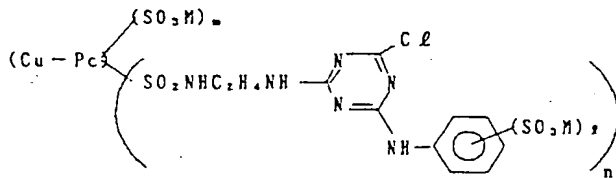
## 明 細 書

## 1 発明の名称

インクジェット記録方法及び記録液

## 2 特許請求の範囲

(1) 基材上に含ケイ素顔料とバインダー樹脂を含むインク受容層を有する被記録材に、水性媒体及び下記一般式〔1〕

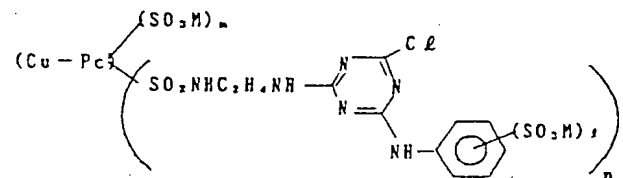


…〔1〕

(式中、Cu-Pcは銅フタロシアニン残基を表わし、 $\ell$ は1又は2、m及びnはそれぞれ1～3の整数を表わし、且つm+nは3又は4を表わし、Mはアルカリ金属、アンモニウム又はアミン塩を表わす。)で示される水溶性染料を含む記録液を用いてインクジェット記録方式により記録することを特徴とするインクジェット記録方法。

(2) 基材上に含ケイ素顔料とバインダー樹脂を

含むインク受容層を有する被記録材用インクジェット記録液において、該記録液が水性媒体及び下記一般式〔1〕



…〔1〕

(式中、Cu-Pcは銅フタロシアニン残基を表わし、 $\ell$ は1又は2、m及びnはそれぞれ1～3の整数を表わし、且つm+nは3又は4を表わし、Mはアルカリ金属、アンモニウム又はアミン塩を表わす。)で示される水溶性染料を含むことを特徴とするインクジェット記録液。

## 3 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明はインクジェット記録方式により、発色性、耐光性、耐オゾン性に優れた記録画像を形成する記録方法及びそれに用いる記録液に関する。

(従来の技術)

インクジェット記録方式は、ランニングコストが安い、低騒音である、カラー化が容易である等の種々の理由により最近、急速に発達して来ている。

インクジェット記録においては、モノクロ記録や7色程度のマルチカラー記録の場合、電子写真用紙、ファンホールド紙、ストックフォーム紙、タイプライター用紙等のいわゆる普通紙（ノンコート紙）が用いられることが多いが、コンピューターグラフィックスやテレビ等のフルカラー画像のハードコピーを撮る場合には、基材上にシリカやゼオライトの様な顔料を塗工したいわゆるコート紙が用いられる。

しかしながらこの様なコート紙上に水溶性染料を用いて記録した場合、原因は明らかにされていないが、耐光性、耐オゾン性が著しく低下する。

この様な欠点を改良するために、例えば特開昭64-75280、特開昭64-75282、特開昭64-36479、特開昭64-36480、特開昭64-18684、特開昭64-1187

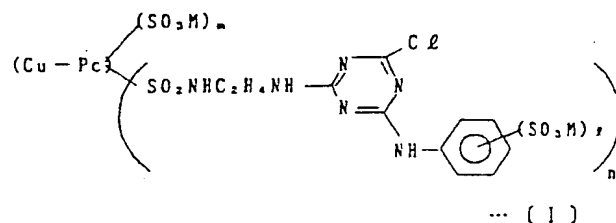
7の様な特許が出願されているが、前記の様な問題は未だ十分解決されていない。

（発明が解決しようとする課題）

本発明はコート紙のような基材上に含ケイ素顔料を塗工した被記録材に、水溶性染料を用いてインクジェット方式により記録を行う場合、耐光性、耐オゾン性に優れた画像を形成するための記録方法及びそれに用いる記録液を提供するものである。

（課題を解決するための手段）

本発明は、基材上に含ケイ素顔料とバインダー樹脂を含むインク受容層を有する被記録材に、水性媒体及び下記一般式（I）

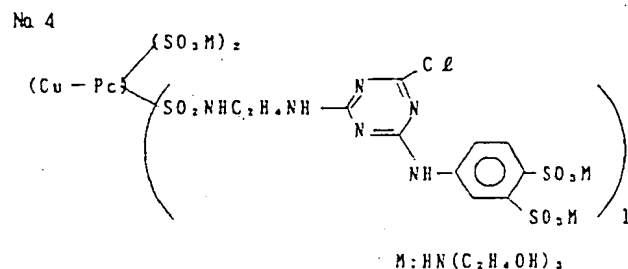
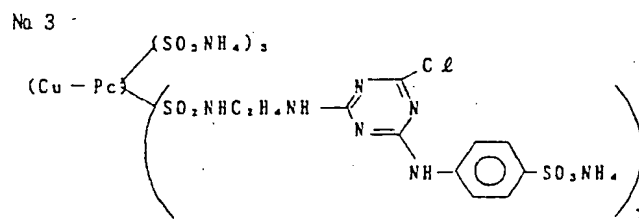
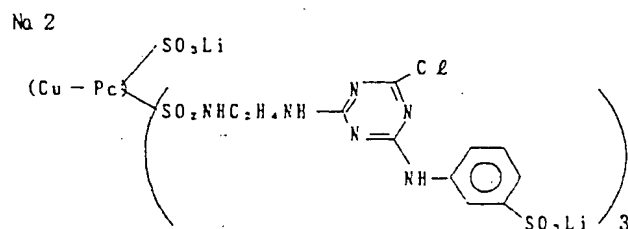
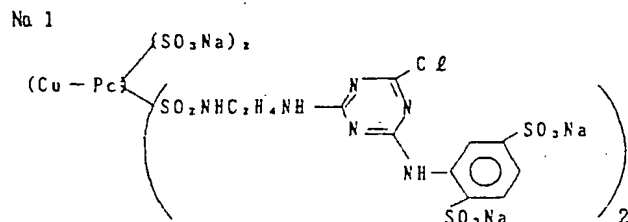


（式中、Cu-Pcは銅フタロシアニン残基を表わし、 $\ell$ は1又は2、m及びnはそれぞれ1～3の整数を表わし、且つm+nは3又は4を表わし、Mは

アルカリ金属、アンモニウム又はアミン塩を表わす。）で示される水溶性染料を含む記録液を用いて、インクジェット記録方式により記録することの特徴とするインクジェット記録方法及びその方法に使用する記録液を要旨とするものである。

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明の記録液に使用する一般式（I）の染料の具体例としては以下の様なものが挙げられる。



本発明のこれら染料化合物は特開昭60-208635号公報に記載の方法に準じて製造することができる。

記録液中の上記染料化合物の含有量としては、記録液全重量に対して0.2～10%、好ましくは0.5～5%が挙げられる。

本発明の記録液に用いられる水性媒体の溶剤と

しては、水の他水溶性有機溶剤として、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール(#200)、ポリエチレングリコール(#400)、グリセリン、N-メチルピロリドン、N-エチルピロリドン、N-ビニルピロリドン、1,3-ジメチルイミダゾリジノン、エチレングリコールモノアリアルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル等を含有しているのが好ましく、水溶性有機溶剤の含有量としては、記録液全重量に対し、10~50重量%の範囲が挙げられる。

又本発明の記録液は、上記の水溶性有機溶剤以外に消泡剤、界面活性剤、尿素等を含有していても良い。尚記録液のpHは6~8が好ましい。

本発明の被記録材に用いる基材としては得に制限されないが、通常、紙、プラスチックフィルムが挙げられる。

紙としては、セルロース及び塩料からなる普通

紙の他ポリオレフィン、ポリスチレン、ポリエチレンテレフタレート等から作られた合成紙が用いられる。

プラスチックフィルムとしては、ポリ塩化ビニル、ポリエチレンテレフタレート、ポリ(メチルメタ)アクリレート、ポリスチレン、ポリフッ化ビニリデン等のフィルムが用いられる。

上記基材上に形成するインク受容層としての塗工層に用いるバインダー樹脂は、親水性のものが好ましく、例えば、ポリビニルアルコール、デンプン、ゼラチン、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ポリウレタン、ポリビニルピロリドン等が用いられる。その他塗工層の膜強度向上のため酢酸ビニルエマルジョン、アクリルエマルジョン、ポリビニルアセタール等を併用することもできる。

本発明の被記録材上のインク受容層に使用する含ケイ素系顔料としては、シリカ、ケイ酸カルシウム、ケイ酸アルミニウム等が使用される。

又、軽質及び重質炭酸カルシウム、タルク、水

酸化アルミニウム、二酸化チタン等の無機系顔料を併用することも可能であるが、その配合量は50%以下にとどめるのが好ましい。

含ケイ素顔料の粒子径は、通常10~100nm、好ましくは20~50nmであり、二酸化チタン粒子は0.1~10 $\mu$ m、好ましくは0.3~5 $\mu$ mの範囲のものが用いられる。

以上の様な成分からなる水性塗工液を調製する際、顔料とバインダー樹脂の使用比率(重量)は10/1~2/3の範囲が挙げられ、塗工液中の全固型分は10~40(重量)%の範囲が挙げられる。

尚、塗工液を調製する際の溶媒としては、主に水が挙げられ、その他イソプロピルアルコール等の低級アルコール類、メチルエチルケトン等の低級アルキルケトン類を含んでいても良い。

この水性塗工液には分散剤、消泡剤、界面活性剤、耐水化剤等の添加剤を添加しても良い。

前記塗工液を前記基材上に塗工乾燥することによってインク受容層を有する被記録材を形成する

が、塗工方法としてはロールコーター、ブレードコーター、エアナイフコーター、バーコーター、スリットリバースコーター、ダイコーター等が挙げられる。

又基材上への塗工量は、5g/m<sup>2</sup>より少いとインク吸収性が不十分となり易く、他方50g/m<sup>2</sup>より多いと表面発色性が不十分となり易いため、通常5~50g/m<sup>2</sup>が好ましい。

本発明の記録液を用いて上記の如き被記録材上にインクジェット方式により記録を行う。

インクジェット記録方式には種々の形式があり、例えば、インクの定常加圧によって連続的に噴出するインク流を静電的に偏向させてオン・オフする連続噴射型(Sweet方式、Hertz方式)と必要時のみインク粒子を噴出するオンデマンド型があるが、後者においては圧電素子を用いてノズルからインクを噴射する形式(パルスジェット方式)や加熱により気泡を発生させその圧力を用いてインクをノズルから噴射する形式(バブルジェット方式)が知られている。

本発明に於てはこれらインクジェット方式を限定するものではないが、オンデマンド型式の装置を使用するのが簡便である。

### (効果)

本発明の記録液を用いたインクジェット記録方法によれば、コート紙等に耐光性及び耐オゾン性に優れたフルカラー画像を形成することができる。

### (実施例)

以下本発明を実施例に従って説明するが、本発明はこれら実施例に何等限定されるものではない。

#### 実施例 1

##### (1) 被記録材の作成

##### 塗工液の組成

	(重量%)
シリカ微粉 (商品名ミズカシルP-78 水澤化学工業製)	20
ポリビニルピロリドン	10
水	70
計	100

上記の各成分を混合し、ホモジナイザーを用いて均一懸濁状態とし塗工液を調製した。

の結果 $\Delta E^*$ は、5と小さいものであった。

又キセノンフェードメーター(スガ試験機製)により80時間露光後の $\Delta E^*$ は4と小さいものであった。

##### (b) 耐オゾン性

オゾン24ppmを含有する空气中に90分間曝露した際の $\Delta E^*$ は8と小さいものであった。

#### 実施例 2

##### (1) 被記録材の作成

##### 塗工液の組成

	(重量%)
シリカ微粉 (商品名サイロイド72 富士デヴィソン製)	25
ポリビニルアルコール	20
水	55
計	100

実施例1と同様にして上記組成物からなるスラリーを調製し、この塗工液を厚さ75 $\mu$ のポリエチレンテレフタレートフィルム上に乾燥塗工量8g/m<sup>2</sup>となる様ダイコーター法により塗工し、90℃、10分間乾燥して本発明の被記録材を得た。

この塗工液を紙(坪量64g/m<sup>2</sup>)を基材とし、その上に乾燥塗工量が20g/m<sup>2</sup>となる様バーコーター法により塗工し、110℃、5分間乾燥して本発明の被記録材を得た。

##### (2) インク調製

	(重量%)
前記No1の染料化合物	3
ポリエチレングリコール(#200)	20
水	77
計	100

上記組成から成る混合物を十分混合した後、1 $\mu$ のテフロン製濾材を用いて加圧濾過してインクを調製した。

該インクを用い、インクジェットプリンター(商品名1 $\phi$ -730、シャープ製)により、前記被記録材に記録を行い下記の方法に従って評価を行った。

##### (a) 耐光性

室内光に被記録物を3ヶ月さらした後の変退色 $\Delta E^*$ をJIS Z 8730により求めた。そ

##### (2) インク調製

	(重量%)
前記No2の染料化合物	25
ジエチレングリコール	25
水	72.5
計	100

実施例1と同様にして上記組成のインクを調製し、前記被記録材に記録を行い、評価した結果、耐光性、耐オゾン性のいずれも良好であった。

出願人 三菱化成株式会社  
代理人 弁理士 長谷川 一  
(ほか1名)